Co 基超合金上に形成させた 8mass%Y₂O₃-ZrO₂ 溶射皮膜のはく離エネルギー評価†

加藤 昌彦* 中佐 啓治郎* 高 琳**
番匠 映仁** 西田 秀高*** 山口 寛***

Delamination Energy Evaluation of 8mass%Y₂O₃-ZrO₂ Coating Sprayed on Co-Based Superalloy

by

Masahiko KATO*, Keijiro NAKASA*, Lin GAO**, Teruhito BANSHO**,
Hidetaka NISHIDA*** and Hiroshi YAMAGUCHI***

In order to evaluate the delamination strength of Y₂O₃-ZrO₂ ceramics coating deposited on Co-based superalloy with CoNiCrAlY bond coat, the tensile test and the edge-indent test were carried out. When the tensile load is applied to the specimen, the ceramic coating is divided by parallel cracks, and the cracks propagate not only along the interface but also into the bond coat layer until the delamination of top coat. With an additional load, the bond coat layer also delaminates. The equation to obtain the critical strain energy release rate $G_{CI/i+1}$ or the interfacial fracture toughness between i and $i + 1$ -th layers for the coating of $(n-1)$ layers on a substrate is introduced fracture-mechanically, and the experimentally measured $G_{CI/23}$ between the ceramic coating layer and the bond coat layer is lower than that between the CoNiCrAlY bond coat layer and the substrate. The delamination energy of ceramic coatings measured by the edge-indent tests almost correspond to $G_{CI/23}$. Both the tensile and the edge-indent methods are applicable to evaluate the delamination strength of double layer coating specimen as well as the single layer coating specimen.

Key words: Delamination strength, Co-based superalloy, Y₂O₃-ZrO₂ ceramics, Tensile test, Edge-indent test

1 緒 言

火力発電用ガスタービンの熱効率を改善するためには、燃焼温度の上昇が有効であるので、ガスタービンプレードには耐熱性に優れた Ni または Co 基超合金が用いられている。しかし、合金単体の耐熱性には限界があり、基材に MCrAlY およびセラミックを溶射することにより基材の温度上昇を抑える Thermal Barrier Coating (TBC) 技術^{1)~5)}が開発され、近年のガスタービン入口温度は 1300℃ にまで到達している。一方、コーティングを施したタービンプレードには稼動・停止にともなう熱応力が発生し、溶射皮膜の割れやはく離が起こる場合がある。皮膜にはく離が生じると、基材が直接高温にさらされ、損傷が急速に進行するので、はく離強度の優れたコーティング法の開発とコーティング部材の寿命評価が重要な課題となっている。そのためには、損傷メカニズムの解明と皮膜のはく離強度を定量的に評価する方法の確立が必要である。^{6), 7)}

溶射皮膜のはく離強度評価法として、すでに各種の方法が提案されているが、^{8)~10)} 従来の評価法では、実機部材の皮膜のはく離において重要な、せん断はく離強度を定量的に評価することは困難である。この問題を解決する

ため、著者らはすでに、皮膜に平行な引張荷重を加える引張試験法^{11)~13)} およびエッジインデント法¹⁴⁾を提案している。引張試験法は皮膜・基材間の界面破壊じん性値(界面エネルギーまたは限界エネルギー解放率)を評価する方法であるが、基材がほとんど塑性変形をせず、皮膜がはく離する前に基材が破断する場合には、界面破壊じん性値を評価できない。一方、エッジインデント法は、基材の塑性変形がほとんど起こらない場合でもはく離エネルギーの評価が可能であり、しかも測定が簡便である。しかし、測定結果のばらつきが大きいので、多数回の測定により統計的な解析を行う必要がある。

ところで、TBC においては、多層コーティングを施す場合が多いので、多層皮膜のはく離強度評価を行うことが必要であるが、定量的な評価はいまだなされていない。そこで本研究では、上記の二つの方法を用いて、Co 基超合金上に溶射した Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜のはく離強度評価を試みるとともに、皮膜の割れおよびはく離過程について調べた。

2 実験方法および解析

2.1 試験片およびコーティング方法

試験片基材は、溶接性および耐熱疲労性に優れている

† 原稿受理 平成 12 年 1 月 27 日 Received Jan. 27, 2000

* 正 会 員 広島大学工学部第一類(機械系) 〒739-8527 東広島市鏡山, Dept. of Mech. Eng., Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527

** 学生会員 広島大学大学院生 〒739-8527 東広島市鏡山, Graduate Student, Hiroshima Univ., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-8527

*** 中国電力(株)技術研究センター 〒739-0046 東広島市鏡山, Technical Research Center, The Chugoku Electric Power Co. Inc., Kagamiyama, Higashi-Hiroshima, 739-0046

ため、ガスタービンの静翼としてよく用いられている Co 基超合金 FSX-414 で、その化学組成 (mass%) は、Cr : 29.7, Ni : 10.6, W : 7.07, Si : 0.90, Mn : 0.51, Fe : 0.25, C : 0.25, B : 0.012, S : 0.003, P : 0.002, Co : Bal. である。これを Fig. 1 (a) に示す引張試験片に機械加工したのち脱脂し、ショットブラストにより表面に凹凸をつけた。つぎに、ボンドコートとして、0.1mm 厚さの CoNiCrAlY 合金皮膜を高速フレイム溶射により形成させ、その上にトップコートとして 0.2mm 厚さの 8mass%Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜を大気プラズマ溶射によって形成させた。エッジインデント試験片は、厚さ B₃ = 3.5mm の板状試験片に溶射したのち、ダイヤモンドカッターで Fig. 1 (b) のような形状に切出して作製した。ただし、端面仕上げは行っていない。

2・2 引張試験法および限界破壊じん性値評価式の導出

引張試験法は前報^{11)~13)}と同様であるので、詳細は省略するが、本研究では、皮膜の割れおよびはく離過程を CCD カメラで観察した。なお、皮膜のはく離が生じても荷重の低下は検出できないので、本研究では、皮膜が落下するか、あるいは皮膜がボンドコートから浮き上がった時点をはく離開始荷重と定義した。

ところで、著者らは前報¹¹⁾において、単層の部分をはく離皮膜を有する引張試験片に対し、界面き裂伝ぱの限界ひずみエネルギー解放率に対応する界面破壊じん性値 G_{C12} (界面エネルギー $2\gamma_{12}$) の計算式を導いた。本研究では、これを 2 層皮膜に適用できるように拡張する。

まず Fig. 2 (a) に模式的に示すように、トップコートがボンドコートから一部はく離しているような無限に長い積層板に引張荷重が加わり、トップコートがさらにはく離する過程を考える。トップコートは弾性体とし、ボンドコートの CoNiCrAlY もトップコートと同様割れやすいので (後述)、弾性体とする。また、解析の容易さのため基材の变形特性を直線硬化材で近似する。トップコート、ボンドコートおよび基材の厚さをそれぞれ、B₁, B₂ および B₃、試験片の幅を b とする。両皮膜の弾性係数を E_1 および E_2 とし、基材の弾性係数、塑性係数および降伏強度をそれぞれ E_{e3} , E_{p3} および σ_{ys3} とする。積層板に力 P が加わっているときに、皮膜 A, B, 基材 C, D お

Fig. 1. Shape and dimension of specimens for (a) tensile test and (b) edge-indent test.

Fig. 2. Double-layer coating specimen with interfacial crack between (a) top coat and bond coat, (b) bond coat and substrate.

よび皮膜 E に加わっている応力をそれぞれ σ_A , σ_B , σ_C , σ_D および σ_E とする。また、領域 A, B および C に作用するひずみはそれぞれ等しく、厚さ方向の分布はないものとし、その値を ϵ_{ABC} とする。同様に、領域 D および E に作用するひずみを ϵ_{DE} とすると、力のつりあいより、 ϵ_{ABC} および ϵ_{DE} は以下の式のようにになる。

$$\epsilon_{ABC} = \frac{P - B_3 b \sigma_{ys3} \left(1 - \frac{E_{p3}}{E_{e3}}\right)}{b(E_1 B_1 + E_2 B_2 + E_{p3} B_3)} \quad (1)$$

$$\epsilon_{DE} = \frac{P - B_3 b \sigma_{ys3} \left(1 - \frac{E_{p3}}{E_{e3}}\right)}{b(E_2 B_2 + E_{p3} B_3)}$$

ところで、積層板に加わる力 P が一定で、あらたに長さ a の領域にはく離が生じるとき、表面エネルギーの増加分 $W_{1/23}$ は、

$$W_{1/23} = 2ba\gamma_{1/23} \quad (2)$$

である。ここで $\gamma_{1/23}$ は単位面積あたりの表面エネルギーであるが、トップコートとボンドコートの表面エネルギーは異なるので、 $\gamma_{1/23}$ は両者の平均値である。本研究では、 $2\gamma_{1/23}$ を界面エネルギーと呼ぶ。また、 $\gamma_{1/23}$ の下付き文字の斜線は、第一層 (トップコート) と第二層 (ボンドコート) の間ではく離が生じることを表わす。つぎに、このはく離によって皮膜領域 A から解放されるひずみエネルギー U_A は、

$$U_A = -\frac{1}{2} E_1 \epsilon_{ABC}^2 ba B_1 \quad (3)$$

であり、はく離が生じたのちの皮膜領域 E および基材領域 D で増加したひずみエネルギー U_{DE} は、

$$U_{DE} = -\frac{1}{2} E_2 ba B_2 (\epsilon_{DE}^2 - \epsilon_{ABC}^2) + \frac{ba B_3}{2 E_{p3}} \left[\left\{ \sigma_{ys3} + E_{p3} (\epsilon_{DE} - \epsilon_{ys3}) \right\}^2 - \left\{ \sigma_{ys3} + E_{p3} (\epsilon_{ABC} - \epsilon_{ys3}) \right\}^2 \right]$$

$$= \frac{ba}{2} \left\{ (B_2 E_2 + B_3 E_{p3}) (\epsilon_{DE}^2 - \epsilon_{ABC}^2) + 2 B_3 \sigma_{ys3} \left(1 - \frac{E_{p3}}{E_{e3}}\right) (\epsilon_{DE} - \epsilon_{ABC}) \right\} \quad (4)$$

である。ただし、 ε_{ys3} は基材の降伏ひずみである。なお、式 (4) では、直線硬化則にしたがって塑性変形する基材を、二段に弾性変形する弾性体としてひずみエネルギーを計算している。¹¹⁾ また、外力のなした仕事 L は、

$$L = Pa(\varepsilon_{DE} - \varepsilon_{ABC}) \quad (5)$$

である。したがって、自由エネルギーの変化 ΔF は、

$$\Delta F = W_{1/23} + U_A + U_{DE} - L \quad (6)$$

であり、安定なはく離き裂の長さ a が存在するための条件、 $\partial(\Delta F)/\partial a = 0$ 、および、式 (1) の ε_{ABC} および ε_{DE} を用いて、ひずみエネルギー解放率の限界値または界面破壊じん性値 $G_{C1/23}$ (界面エネルギー $2\gamma_{1/23}$) の評価式が次式のように求まる。

$$G_{C1/23} = 2\gamma_{1/23} = \frac{\left\{ P_d - B_3 b \sigma_{ys3} \left(1 - \frac{E_{p3}}{E_{e3}} \right) \right\}^2}{2b^2} \cdot \frac{B_1 E_1}{(B_2 E_2 + B_3 E_{p3})(B_1 E_1 + B_2 E_2 + B_3 E_{p3})} \quad (7)$$

ここで、 P_d は、皮膜のはく離が生じる時の荷重である。

また、Fig. 2 (b) のように、ボンドコートと基材の界面ではく離が起こるときの界面破壊じん性値 $G_{C12/3}$ (界面エネルギー $2\gamma_{12/3}$) の評価式も同様にして求まり、次のようになる。

$$G_{C12/3} = 2\gamma_{12/3} = \frac{\left\{ P_d - B_3 b \sigma_{ys3} \left(1 - \frac{E_{p3}}{E_{e3}} \right) \right\}^2}{2b^2} \cdot \frac{B_1 E_1 + B_2 E_2}{B_3 E_{p3} (B_1 E_1 + B_2 E_2 + B_3 E_{p3})} \quad (8)$$

すなわち、材料特性 E_1 , E_2 , E_{e3} , E_{p3} および σ_{ys3} が分かれば、はく離が生じる時の荷重 P_d を測定することにより、界面破壊じん性値 $G_{C1/23}$ または $G_{C12/3}$ が求められる。なお、皮膜および基材中に残留応力が存在する場合には、式 (7) および (8) の補正が必要である。しかしながら、残留応力を正確に測定することは困難であるので、本研究では残留応力の効果を考慮していない式 (7) および (8) を用いて界面破壊じん性値を求める。したがって、実験値には残留応力の効果が含まれていることになる。

また、上記の解析を多層膜に適用すると、 $n-1$ 層の皮膜 (いずれも弾性体とする) と n 番目の基材の組合わせにおいて、 i 番目と $i+1$ 番目の層がはく離する時の界面破壊じん性値 $G_{Ci/i+1}$ の評価式は次式で表わせる。

$$G_{Ci/i+1} = \frac{\left\{ P_d - B_n b \sigma_{ysn} \left(1 - \frac{E_{pn}}{E_{en}} \right) \right\}^2}{2b^2} \cdot \frac{\sum_{k=1}^i B_k E_k}{\left(\sum_{k=i+1}^{n-1} B_k E_k + B_n E_{pn} \right) \left(\sum_{k=1}^{n-1} B_k E_k + B_n E_{pn} \right)} \quad (9)$$

2・3 エッジインデント法

エッジインデント法も前報¹⁴⁾と同様であるので詳細は省略し、要点のみを記す (なお、前報までは、この方法を「エッジインデンテーション法」と呼んでいたが、本論文では、より短い名称に変更する)。Fig. 3 に示すように、頂角 120 度の円錐ダイヤモンド圧子 (ロックウェル硬さ試験用) を、皮膜のエッジから一定距離 x の位置に押しつけ、ロードセルにより荷重 P を、レーザー変位計により押し込み変位 δ を測定して荷重-変位曲線を得た。Fig. 4 にその模式図を示す。圧子を試験片に押しつけていくと変位が増加して、A 点で界面き裂が進展を開始し、¹⁵⁾ B 点でトップコートが完全にはく離すると同時に、C 点まで荷重が急激に減少する。C 点で試験機を停止して除荷すると、荷重は CD 線のように弾性ひずみを回復しながら低下する。もし、C 点からそのまま荷重を増加させると、圧子はボンドコートおよび基材をさらに変形させ、ついにはボンドコートをはく離させる。しかしながら、ボンドコートがどの時点ではく離するかを荷重-変位曲線から決めることは困難であった。その理由はボンドコートが薄いこと、ボンドコートの材料である CoNiCrAlY 合金がセラミックほど脆くないためと考えられる。

を「エッジインデンテーション法」と呼んでいたが、本論文では、より短い名称に変更する)。Fig. 3 に示すように、頂角 120 度の円錐ダイヤモンド圧子 (ロックウェル硬さ試験用) を、皮膜のエッジから一定距離 x の位置に押しつけ、ロードセルにより荷重 P を、レーザー変位計により押し込み変位 δ を測定して荷重-変位曲線を得た。Fig. 4 にその模式図を示す。圧子を試験片に押しつけていくと変位が増加して、A 点で界面き裂が進展を開始し、¹⁵⁾ B 点でトップコートが完全にはく離すると同時に、C 点まで荷重が急激に減少する。C 点で試験機を停止して除荷すると、荷重は CD 線のように弾性ひずみを回復しながら低下する。もし、C 点からそのまま荷重を増加させると、圧子はボンドコートおよび基材をさらに変形させ、ついにはボンドコートをはく離させる。しかしながら、ボンドコートがどの時点ではく離するかを荷重-変位曲線から決めることは困難であった。その理由はボンドコートが薄いこと、ボンドコートの材料である CoNiCrAlY 合金がセラミックほど脆くないためと考えられる。

Fig. 3. Edge-indent method.

Fig. 4. Load-displacement curve obtained by edge-indent test.

エッジインデント試験によるはく離エネルギー E_d は、次式¹⁴⁾を用いて計算した。

$$E_d = \frac{\int_0^{\delta_0} Pd\delta - \int_0^{\delta_0-B_1} P'd\delta}{S} \times \frac{2\theta}{2\pi}, \theta = \tan^{-1} \frac{S}{x^2} \quad (10)$$

ここで、 S ははく離面積、 x はエッジからインデント位置までの距離である。上式分子第二項は、圧子の変位がトップコート厚さを越えたのちに皮膜のはく離した場合の、ボンドコートおよび基材の変形に要した弾塑性エネルギーであり（荷重 P' - δ 曲線はボンドコートを有する基材試験片から求める）、圧子変位がトップコート厚さを越えないうちにはく離が起こる場合には不要である。¹⁴⁾

3 実験結果および考察

3・1 引張試験による皮膜の割れ過程の観察および界面破壊じん性値の測定

Fig. 5 (a) および (b) は、引張試験時の皮膜のはく離過程を示す写真である。(a) は引張応力 $\sigma = 563\text{MPa}$ を加えたときの表面状況で、トップコート (T) に割れが生じていると同時に、一部はく離が生じている。また、トップコートがはく離した面にはすでにボンドコート (B) の割れが観察される。(b) は、さらに引張荷重を加え、 $\sigma = 580\text{MPa}$ としたときの様子で、ボンドコートも基材 (S) からはく離している。つぎに、割れおよびはく離の段階をよく示していると思われる代表的な断面個所の写真を Fig. 5 (c) および (d) に示す。(c) の部分では、トップコートに割れが発生しているが、ボンドコートには割れが進展しておらず、ボンドコート・基材界面のはく離も生じていない。(d) の部分では、割れがボンドコートにも達しており、トップコート・ボンドコート界面に近いトップコート内をき裂が進展していると同時に、ボンドコートと基材界面もはく離している。したがって、(a) ~ (d) の観察結果から、皮膜の割れおよびはく離は、Fig. 6 に示すような過程で進行すると考えられる。荷重の増加と

ともに、まず、① トップコートにき裂が発生し、② トップコートとボンドコートの界面に近いトップコート内をき裂が進展して行く。しかし、この時点ではトップコートとボンドコートとの界面の凹凸によりトップコートは完全にはく離しない。さらに荷重が増加すると、③ ボンドコートにき裂が入るとともに、④ ボンドコートと基材の界面をき裂が進展する。そして、ある荷重で、⑤ トップコートがボンドコートから完全にはく離し、その後、⑥ ボンドコートが基材からはく離すると考えられる。

トップコートのみがはく離した荷重から、式 (7) を用いて求めたトップコート・ボンドコート間の界面破壊じん性値 $G_{C1/23}$ (界面エネルギー $2\gamma_{1/23}$)、および、荷重をさらに加えてボンドコートがはく離を開始した荷重から、式 (8) で $B_1 = 0$ として求めた、ボンドコート・基材間の界面破壊じん性値 $G_{C2/3}$ (界面エネルギー $2\gamma_{2/3}$) を Fig. 7 に示す。なお、Fig. 5 (b) に示すように、トップコート全体がはく離したのちにボンドコートがはく離する訳ではないので、ボンドコートのはく離荷重を大きく見積もっている可能性があり、 $G_{C2/3}$ を過大評価している可能性がある。また、計算に際しては、トップコート、ボンドコートおよび基材の弾性係数を $E_1 = 53.7\text{GPa}$ ¹⁶⁾、 $E_2 = 135.0\text{GPa}$ ¹⁷⁾ および $E_3 = 225.5\text{GPa}$ ¹⁸⁾ とし、基材の降伏応力および塑性係数を、引張試験により得られる荷重-変位曲線より、 $\sigma_{y3} = 348\text{MPa}$ および $E_{p3} = 8.98\text{GPa}$ とした。Fig. 7 には、著者らが以前行った、軟鋼に Al₂O₃ (60%) - TiO₂ (40%) 混合セラミック粉末をプラズマ溶射した試験片¹¹⁾ および熱間加工用合金工具鋼 (JIS: SKD6, 焼なまし) に WC (88%) - Co (12%) 混合粉末を高速フレイム溶射した試験片¹²⁾ の界面破壊じん性値も併せて示してある。この図によると、Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜の界面破壊じん性値は

Fig. 5. (a) and (b) : Cracking and delamination in coatings observed during tensile test. T is top coat, B is bond coat and S is substrate. (c) and (d) : Cross sectional appearance after tensile test.

Fig. 6. Illustration of cracking and delamination process in double layer coating.

Fig. 7. Comparison of interfacial fracture toughness of Y₂O₃-ZrO₂ and CoNiCrAlY coatings obtained by tensile test with those of other coatings.

CoNiCrAlY 皮膜の界面破壊じん性値よりも低く、これは、皮膜のはく離が、トップコート、ボンドコートの順で起こったことに対応する。Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜の界面破壊じん性値を、同じ大気プラズマ溶射法で作製した Al₂O₃-TiO₂ 皮膜の界面破壊じん性値と比べるとかなり大きい。Al₂O₃-TiO₂ 皮膜のはく離は大部分基材との界面で生じるが、Fig. 5 に示したように、Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜のはく離は界面ではなく皮膜内で生じているので、真の界面破壊じん性値はこれ以上であると考えられる。一方、WC-Co 溶射皮膜のはく離は大部分基材との界面で生じるが（ショットプラスによって形成された凹部に皮膜が一部残留する¹²⁾）、皮膜自体の結合力が大きいため、皮膜内をはく離き裂が伝ばすることはない。また、CoNiCrAlY 皮膜の界面破壊じん性値を同じ高速フレイム溶射法で作製した WC-Co 皮膜のそれと比べるとやや小さいが、高速フレイム溶射法の方が大気プラズマ溶射法に比べて界面破壊じん性値が大きいようである。

このように、実測される界面破壊じん性値は、皮膜と基材の結合状況（初期界面形状や溶射条件の違いに基づく機械的アンカー効果、残留応力の存在など）のみならず、皮膜自体の結合強度にも依存すると考えられる。

3・2 エッジインデント法によるはく離エネルギーの測定

Fig. 8 (a) は、エッジインデント試験により生じたトップコートのはく離面の観察例である。はく離き裂は圧子先端直下からではなく圧子周辺で発生し、エッジに近づくにつれて広がって伝ばしている。Fig. 8 (b) に皮膜のはく離部断面の様子を示す。圧子押込み位置よりエッジ側のトップコートのみがはく離し、ボンドコートははく離していない。また、はく離した部分には、トップコートが一部残留しており、皮膜のはく離は、トップコートとボンドコートの界面のみではなく、トップコート内でも生じている。なお、圧子円錐面によって圧縮されたトップコ

Fig. 8. (a) Delamination of Y₂O₃-ZrO₂ coating by edge-indent test. (b) Cross sectional appearance of indent concave.

ートはほとんどはく離して残っていないが、これは、圧子押込み時に Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜が過大な変形を受けて粉碎されたためと考えられる。

したがって、皮膜のはく離は Fig. 4 下図に示す過程により起こると考えられる。圧子荷重がはく離荷重に比べかなり低い A 点において、トップコート・ボンドコート界面にき裂が生じ、そのき裂が荷重の増加とともに安定に進展するが、B 点でき裂は不安定伝ばを開始して、皮膜が急速にはく離する。

Fig. 9 は、エッジインデント試験で得られたエッジからの押込み位置 x とはく離荷重 P_0 およびはく離面積 S の関係を示したものである。 P_0 は、ばらつきは大きい、 x の増加に伴い増加する。また、 S は x の 2 乗にほぼ比例して増加している。Fig. 10 は、エッジからの距離 x とはく離エネルギー E_d の関係を示したものである。なお、エッジからの距離が大きいと、はく離時の圧子変位がトップコート厚さを越える試験片があったが、この場合には、式 (10) に示したように、ボンドコートおよび基材の弾塑性変形エネルギーを除いて E_d を求めた。この図によると、 E_d はエッジからの距離にはあまり依存しないようであるが、 x が大きいときに E_d は大きくなる傾向にある。この理由は、圧子がボンドコートに達する前にボンドコートが塑性変形し¹⁵⁾ 上記の補正がなお不十分であったためと思われるが、妥当な補正法が不明であるので、本研究では、 x の異なる E_d の値をそのまま平均した。

Fig. 11 は、Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜と、前述の Al₂O₃-TiO₂（基材は軟鋼）および WC-Co 皮膜（基材は SKD5、焼入れ焼もどし）のはく離エネルギー E_d ¹⁴⁾ を比べたものである。図中の縦線は、 E_d のばらつきが正規分布で近似されたとしたときの標準偏差を示している。この評価法では Fig. 7 の引張試験の結果と異なり、Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜の E_d は Al₂O₃-TiO₂ のそれよりも小さいが、その理由は、Al₂O₃-TiO₂ 皮膜の基材が軟鋼で、 E_d に圧子押込み時の基材の変形の影響が大きく現れ、式 (10) 分子第 2 項の補正が不十分だったためと考えられる。一方、WC-Co 皮膜の E_d と Y₂O₃-ZrO₂ 皮膜の E_d の割合は、Fig. 7 の結果とほぼ同じになっている。

Fig. 9. Relationship between distance from edge and load at delamination and delamination area for Y₂O₃-ZrO₂ coating.

Fig. 10. Relationship between distance from edge and delamination energy for Y₂O₃-ZrO₂ coating.

以上のことから、本研究で用いた Y₂O₃-ZrO₂ トップコート・CoNiCrAlY ボンドコートの 2 層皮膜試験片についても、2 種類の方法によりはく離強度評価が可能であることがわかった。したがって、今後、熱サイクルを加えた試験片についてははく離強度の低下を測定すれば、TBC 部材の界面損傷の進行が定量的に評価でき、寿命評価に役立つと思われる。

4 結 言

Co 基超合金 FSX-414 基材試験片に、TBC (Thermal barrier coating) として、CoNiCrAlY 合金を高速フレイム溶射してボンドコート層を形成させ、さらに、8mass%Y₂O₃-ZrO₂ を大気プラズマ溶射してトップコート層を形成させた。この試験片を用いて、皮膜に平行な荷重を加える引張試験およびエッジインデント試験を行ない、界面破壊じん性値 G_c およびはく離エネルギー E_d を求めた。また、皮膜の割れおよびはく離過程について検討した。得られた結果はつぎの通りである。

1) 試験片に引張荷重を加えると、まずトップコート

Fig. 11. Comparison of delamination energy of Y₂O₃-ZrO₂ coating obtained by edge-indent method with those of other coating.

に割れが入り、ボンドコートとの界面で一部はく離が生じる。引き続き引張荷重を加えると、ボンドコートに割れが入り、基材との間ではく離が生じる。トップコートの G_c はボンドコートの G_c より小さい。

2) エッジインデント試験では、トップコートがはく離すると同時に圧子荷重が急激に減少する。はく離エネルギー E_d はエッジからの押込み距離が増加するとやや増加する傾向にあるが、ほぼ一定である。

3) 2 層皮膜試験片についても、引張試験およびエッジインデント試験により、皮膜のはく離強度を定量的に評価できる。

おわりに、試験片の準備でお世話になりました(株)日立製作所・機械研究所の桜井茂雄主任研究員ならびに磯部展宏研究員に感謝いたします。

参 考 文 献

- 1) K. D. Sheffler, D. K. Gupta, Journal of Engineering for Gas Turbines and Power, **110**, 605 (1988).
- 2) 大浜信一, 熱処理, **33**, 169 (1993).
- 3) 菱沼孝夫, 星野和貞, 玉造貞一, 日立評論, **76**, 676 (1994).
- 4) 池口 隆, 児島慶享, 加藤泰弘, 大塚雅哉, 日立評論, **76**, 711 (1994).
- 5) 伊藤義康, 機械の研究, **47**, 746 (1995).
- 6) 中山真人, 和田克夫, 佐藤 実, 小林雄一, 松崎裕之, 下村慶一, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, **B-429** (1996).
- 7) 中山真人, 桜井茂雄, 亀田 純, 日本機械学会材料力学部門講演会講演論文集, **B-127** (1998).
- 8) JIS H8661-1994: 亜鉛溶射皮膜試験法,
JIS H8663-1994: アルミニウム溶射皮膜試験法,
JIS H8666-1994: セラミック溶射皮膜試験法.
- 9) 伊藤義康, 柏谷英夫, 機械の研究, **41**, 701 (1989).
- 10) 伊藤義康, 斎藤正弘, 柏谷英夫, 機械の研究, **42**, 377 (1990).
- 11) 中佐啓治郎, 高田宗一郎, 市後博造, 材料, **44**, 321 (1995).
- 12) 中佐啓治郎, 加藤昌彦, 江河史晃, 蒲田政信, 原 信彦, 材料, **45**, 680 (1996).
- 13) 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 江河史晃, 蒲田政信, 原 信彦, 材料, **46**, 315 (1997).
- 14) 中佐啓治郎, 加藤昌彦, 張 東坤, 田坂圭一郎, 材料, **47**, 413 (1998).
- 15) 張 東坤, 加藤昌彦, 中佐啓治郎, 材料, **49**, 572 (2000).
- 16) 大木基史, 武藤睦治, 東和田隆司, 足立 茂, 高橋雅士, 材料, **46**, 939 (1997).
- 17) 伊藤義康, 斎藤正弘, 高橋雅士, 材料, **46**, 1057 (1997).
- 18) C. T. Sims and W. C. Hagel, "The Superalloys", p.602 (1972) John Wiley & Sons.